

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА

АЛЬ-ШУУЧІ ЮНІС ТУРКІ МАХМУД

УДК 546.26+544.77.03+544.77.051.1

**НАНОРОЗМІРНІ АГРЕГАТИ C₆₀
В ПОЛЯРНИХ РОЗЧИННИКАХ: ФОРМУВАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ
ТА ВЗАЄМОДІЯ З ІОНАМИ МЕТАЛІВ**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України

НАУКОВИЙ
КЕРІВНИК:

доктор хімічних наук, професор
Мchedlov-Петросян Микола Отарович
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
завідувач кафедри фізичної хімії

ОФІЦІЙНІ
ОПОНЕНТИ:

доктор хімічних наук, професор,
Тарасенко Юрій Олександрович
Інститут хімії поверхні імені О. О. Чуйка
НАН України, м. Київ
провідний науковий співробітник відділу фізико-хімії
нанопористих та нанорозмірних вуглецевих матеріалів

кандидат хімічних наук, доцент
Малишева Марія Львівна
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка, м. Київ
доцент кафедри фізичної хімії

Захист відбудеться «21» квітня 2017 р. о 16⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий «16» березня 2017 р.

В.о. ученого секретаря
спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних наук, професор

О.І. Коробов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми.

Фуллерени вже понад двадцять років знаходяться в центрі уваги хіміків, фізиків і представників суміжних наук. Вони належать до дуже поширеної групи наноматеріалів, яка інтенсивно досліджується багатьма групами вчених в усьому світі.

Фуллерени є потужними антиоксидантами. Вони легко і з великою швидкістю реагують з вільними радикалами, які часто стають причиною пошкодження або загибелі клітин. Фуллерени застосовуються в медицині і фармацевтиці для управління неврологічними пошкодженнями, наприклад, при хворобі Альцгеймера. Інтенсивно розробляються препарати від атеросклерозу з додаванням фуллеренів. При цьому самі фуллерени поведуться як «радикальні губки» і є більш ефективними антиоксидантами, ніж навіть вітамін Е, оскільки вони можуть нейтралізувати 20 і більше вільних радикалів на одну молекулу.

З іншого боку, фуллерени хімічно активні, завдяки цьому їх додають до полімерних структур, щоб створювати нові сополімери з корисними фізичними та механічними властивостями.

Застосування C_{60} , C_{70} та інших фуллеренів в біохімічних і медичних дослідженнях значною мірою пов'язано з використанням їх у вигляді стабільних розчинів. При цьому важливим питанням залишається екобезпека відповідної продукції.

А втім, розчинність C_{60} є досить низькою в будь-яких розчинниках. Кращими виявилися ароматичні розчинники (похідні бензену і нафталіну), а також сірковуглець CS_2 . В аліфатичних вуглеводнях розчинність є нижчою, а в полярних розчинниках – ще менша. Розчинність у воді майже нульова. З іншого боку, у воді багатьма авторами до теперішнього часу отримані та досліджені колоїдні розчини C_{60} і C_{70} .

У полярних розчинниках (ацетонітрил, ацетон, диметилсульфоксид), а також в спиртах фуллерени теж утворюють колоїдні розчини з розміром агрегатів кілька сотень нанометрів. На відміну від водних колоїдних розчинів (гідрозолей), золі в полярних органічних розчинниках (органозолі) досліджені менше, при цьому принципово важливе явище – коагуляція електролітами – у разі органозолей практично не вивчено.

Тому дане дослідження було проведено з метою більш детального вивчення формування та фізико-хімічних властивостей наноагрегатів C_{60} в декількох полярних органічних розчинниках, а також стійкості цих дисперсних систем по відношенню до електролітів різної природи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота є частиною досліджень, що виконуються на кафедрі фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна в рамках держбюджетної теми 3-15-16 «Наносистеми та нанопорядковані матеріали: дизайн, фізико-хімічні характеристики, оптимізація умов використання у високих технологіях, медицині, аналізі», № держреєстрації 0116U000834.

Мета дослідження: виявити основні закономірності формування, агрегативної стійкості та коагуляції нанорозмірних агрегатів C_{60} в полярних органічних розчинниках.

Досягнення поставленої мети включало вирішення наступних завдань:

1. Вивчити режими формування нанорозмірних агрегатів молекул C_{60} у вказаних розчинниках як конденсаційним, так і диспергаційним методами.
2. Охарактеризувати розміри, ступінь полідисперсності, заряд агрегатів C_{60} , а також дослідити процеси старіння дисперсної системи.
3. Виявити природу заряду частинок та механізм його виникнення, а також характер мінливості заряду під дією електролітів.
4. Вивчити характер коагуляції дисперсії C_{60} солями з неорганічними та органічними катіонами, а також кислотами.

Об'єкт дослідження – процеси формування нанорозмірних агрегатів C_{60} в полярних органічних розчинниках і їх взаємодія з електролітами.

Предмет дослідження – вплив природи органічного розчинника та електролітів на дисперсність, електрокінетичний потенціал, старіння й агрегативну стійкість нанорозмірних агрегатів фуллеренів C_{60} .

Методи дослідження – спектрофотометричний (отримання спектрів поглинання і дослідження колоїдних властивостей), спектрофлуориметричний, динамічне (дані про розподіл часток за розмірами і вимірювання ζ -потенціалу) і статичне розсіювання світла, просвічуюча електронна мікроскопія, спектроскопія електроспрею.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Доведено аніон-радикальну природу виникнення негативного заряду наноагрегатів C_{60} в полярних розчинниках, що не є донорами водневого зв'язку (НДВЗ) (ацетонітрил, суміш ацетонітрилу з бенzenом та толуену з ацетонітрилом).
2. Коагуляція дисперсій C_{60} як в полярних НДВЗ розчинниках, так і в метанолі, підпорядковується правилу Шульце–Гарді.
3. Виявлено парадоксальний ефект: сильно виражена схильність агрегатів електрофільних молекул C_{60} до перезарядження під дією неорганічних катіонів і сильних кислот.
4. Зазначене явище перезарядження в разі багатозарядних неорганічних катіонів призводить до появи нового різновиду так званих зон коагуляції.
5. Оцінено значення константи Гамакера (взаємодія фуллерен–фуллерен) і з його допомогою інтерпретовані властивості гідрозолів фуллеренів.

Практичне значення отриманих результатів:

1. Визначено умови одержання нанодисперсних систем з низьким коефіцієнтом полідисперсності в полярних розчинниках різного складу на основі ацетонітрилу та метанолу.
2. Охарактеризовано процес старіння досліджених систем.
3. Охарактеризовано залежність параметрів наноагрегатів C_{60} , одержаних методом диспергування, в залежності від часу озвучування.

4. Виявлено зникнення негативного заряду і втрату агрегативної стійкості дисперсної системи в полярних розчинниках, які не є донорами водневого зв'язку (НДВЗ), під дією невеликих добавок води.

5. Виявлений ефект перезарядження може бути використаний для управління транспортними властивостями наноагрегатів фуллеренів.

Особистий внесок автора полягає в дослідженні механізмів утворення дисперсій, електронних спектрів органонолів, визначенні порогів швидкої коагуляції методом спектрофотометрії, оцінці розмірів наноагрегатів методом динамічного розсіювання світла, дослідженні електрокінетичних властивостей. Постановка завдання дослідження, обговорення результатів і формулювання висновків проведені спільно з науковим керівником, д.х.н., проф. М. О. Мchedловим-Петросяном, і к.х.н., н.с. Н. М. Камневою.

Автор висловлює подяку н.с. С. В. Шеховцову за допомогу на початковій стадії експериментів з розчинами фуллеренів, О.О. Коростелевій (Фармстандарт-Біолік, Харків) за вимірювання методом статичного розсіювання світла, к.т.н., доценту А.І. Мариніну (Національний університет харчових технологій, Київ) за вимірювання методом динамічного розсіювання світла, кандидату фіз.-мат. наук, доценту кафедри фізичних технологій О.П. Кришталю (Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,) за вимірювання методом просвічуючої електронної мікроскопії, О. С. Зозулі (Університет Ерланген-Нюрнберг, Німеччина) за дослідження методом спектроскопії електроспрею, к.х.н. В.К. Ключкову (Інститут сцинтиляційних матеріалів НТК «Інститут монокристалів», Харків) за можливість вимірювання методом динамічного розсіювання світла на приладі ZetaPALS.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися на наукових конференціях: V Всеросійській молодіжній науковій конференції «Химия и технология новых веществ и материалов» (м. Сиктивкар, Республіка Комі, 2015), VII Українському електрохімічному з'їзді «УЕЗ-2015» (м. Харків, 2015), VIII Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (ХКЧ–2016) (м. Харків, 2016), 7-й міжнародній конференції “Physics of liquid matter: modern problems (PLMMP–2016)” (м. Київ, 2016), та II Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (м. Київ, 2016).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 6 статей, з них 5 в журналах, що представлені в наукометричній базі Scopus («Journal of Molecular Liquids», «Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects» – 2 статті, «Physical Chemistry Chemical Physics», «Langmuir») та у «Віснику ХНУ ім. В. Н. Каразіна» – 1 стаття, а також тези 5 доповідей на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаної літератури зі 189 найменуваннями, списку авторських публікацій за темою дисертації та додатків на 7 сторінках, робота містить 14 таблиць, 47 рисунків. Загальний обсяг дисертації становить 160 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі наведений огляд літератури, присвяченої розчинам фуллеренів, зокрема фуллерену C_{60} . Аналіз опублікованих даних ґрунтується на загальноприйнятій концепції «добрих» («good», або «strong»), «поганих» («poor», або «weak») розчинників. Показано, що на відміну від детально вивчених гідрозолів C_{60} та інших фуллеренів, агрегативна стійкість органоколів фуллеренів у полярних розчинниках залишається зовсім не дослідженою.

Другий розділ містить інформацію щодо використаних матеріалів та реагентів, а також про методики проведення експерименту.

Третій розділ присвячено синтезу органоколів C_{60} конденсаційним методом та їх загальній характеристиці. Розглянуто формування нанорозмірних агрегатів, вплив порядку змішування компонентів на параметри системи, а також старіння золів.

В так званих добрих розчинниках, толуені та бензені, виконується закон Бугера–Ламберта–Бера. В таблиці 1 представлені спектральні характеристики фуллерена в цих розчинниках.

Таблиця 1

Коефіцієнти молярного поглинання фуллерена C_{60} при 20 °С

В толуені		В бензені	
λ_{\max} , нм	$10^{-3} \times E_{\max}$, $M^{-1}cm^{-1}$	λ_{\max} , нм	$10^{-3} \times E_{\max}$, $M^{-1}cm^{-1}$
336	58,43	335	64,30
407	3,163	407	2,962
541	0,908	541	0,911
596.5	0,798	596,5	0,809

Вважається, що в цих розчинниках C_{60} знаходиться у вигляді окремих молекул, хоча на сьогодні залишається відкритим питання щодо можливості присутності агрегатів або великих за розміром сольватів молекул C_{60} . Це узгоджується з результатами наших експериментів.

В ході дослідження було синтезовано велику кількість золів C_{60} у ацетонітрилі, ацетоні, ДМСО, бінарних сумішах ацетонітрилу з ДМСО, у метанолі, а також у сумішах толуену або бензену з CH_3CN , ацетоном, ДМСО, метанолом та CH_2Cl_2 методом Аларгової та інш.¹

Концентрації C_{60} варіювали в широкому діапазоні від 8×10^{-5} до 4×10^{-7} М. Спектри поглинання, просвічуюча електронна мікроскопія та динамічне розсіювання світла (ДРС) підтверджують виникнення колоїдних частинок. Електрокінетичний потенціал (дзета-потенціал), ζ , завжди був негативним, а розмір частинок варіював від ≈ 100 нм до ≈ 600 нм. Вимірювання проводилися при 25 °С.

Цікава особливість деяких колоїдних систем у сумішах бензену з ацетонітрилом полягає у тому, що зберігається тонка структура спектру

¹ Alargova, R. G.; Deguchi, S.; Tsujii, K. Stable Colloidal Dispersions of Fullerenes in Polar Organic Solvents. // J. Amer. Chem. Soc. - 2001. - Vol. 123, N. 43. - P. 10460-10467.

молекулярного поглинання C_{60} у видимій області (рис. 1, вставка), у той час як дані ДРС підтверджують існування досить великих колоїдних частинок. В аналогічних умовах у сумішах толуену з ацетонітрилом тонка структура спектру теж зберігається. Це дозволяє припустити відсутність безпосереднього контакту молекул фуллерена, внаслідок їх сольватації бенzenом. Це узгоджується з відомою тенденцією утворення стабільних сольватів C_{60} з бенzenом у твердому стані та з моделлю орієнтації аренів навколо молекул C_{60} у розчині.

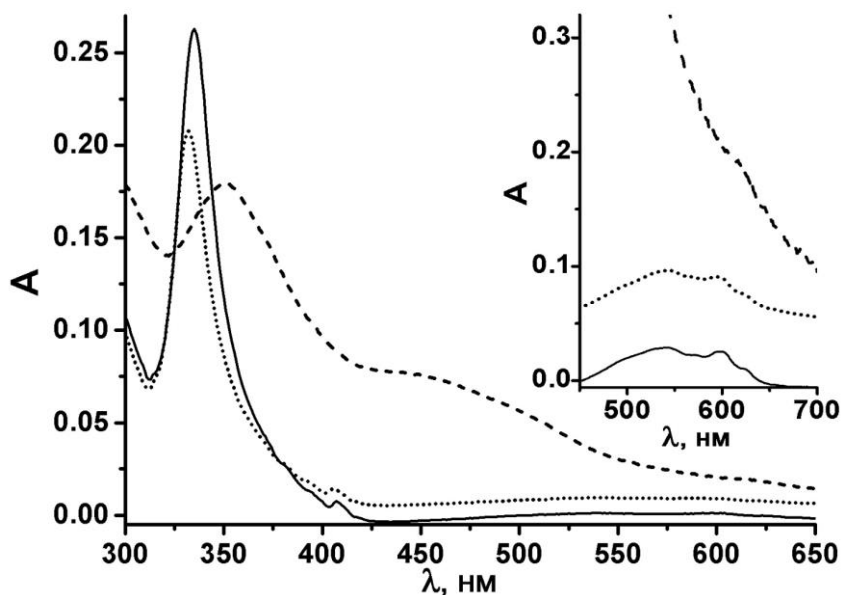


Рис. 1. Спектри поглинання $4,02 \times 10^{-5}$ М розчину C_{60} в бензені (суцільна лінія), в суміші бензену з ацетонітрилом, 1 : 1 за об'ємом (пунктир) і $4,0 \times 10^{-6}$ М розчину в ацетонітрилі з 1 % толуену (штрихова лінія). Довжина поглинаючого шару 0,1 см (вставка: 1 см, поглинання в ацетонітрилі збільшено в 10 разів).

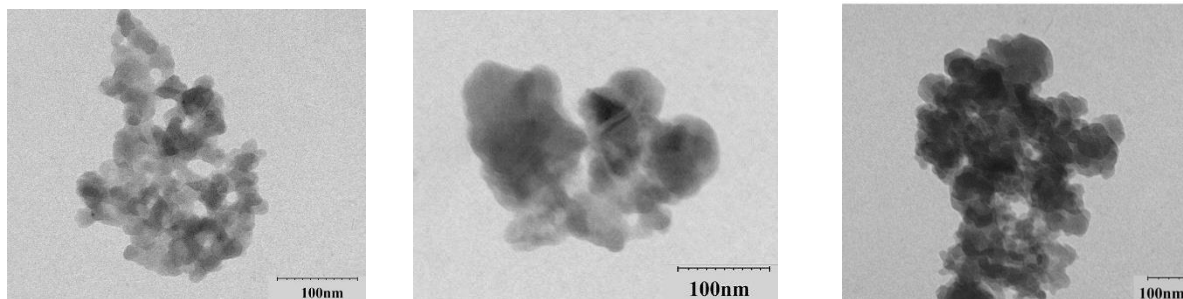


Рис. 2. Просвічуюча електронна мікроскопія дисперсної фази C_{60} після випаровування розчинника з розчину в ацетонітрилі ($4,0 \times 10^{-6}$ М).

З метою з'ясування походження негативного заряду колоїдних частинок було досліджено серію органоколів C_{60} у сумішах бензену з ацетонітрилом, які містили 2,6-ді-*трет*-бутил-6-метилфенол (іонол), так званий «прибиральник радикалів» (radical scavenger). В результаті в присутності іонолу замість виникнення стабільних частинок з розміром 150–350 нм, спостерігається швидке зростання агрегатів з подальшим виникненням осаду (рис. 4а), а зета-потенціал стає близько $\zeta \approx -(15-20)$ мВ замість значення $-(50-51)$ мВ у відсутності іонолу. Після випадіння осаду частинки, що залишаються в розчині, мають значення $\zeta \approx 0$. Друга частина експерименту теж цікава: якщо іонол додається після того, як органоколь сформувався, зростання частинок та падіння зета-потенціалу не зареєстровано (рис. 4а).

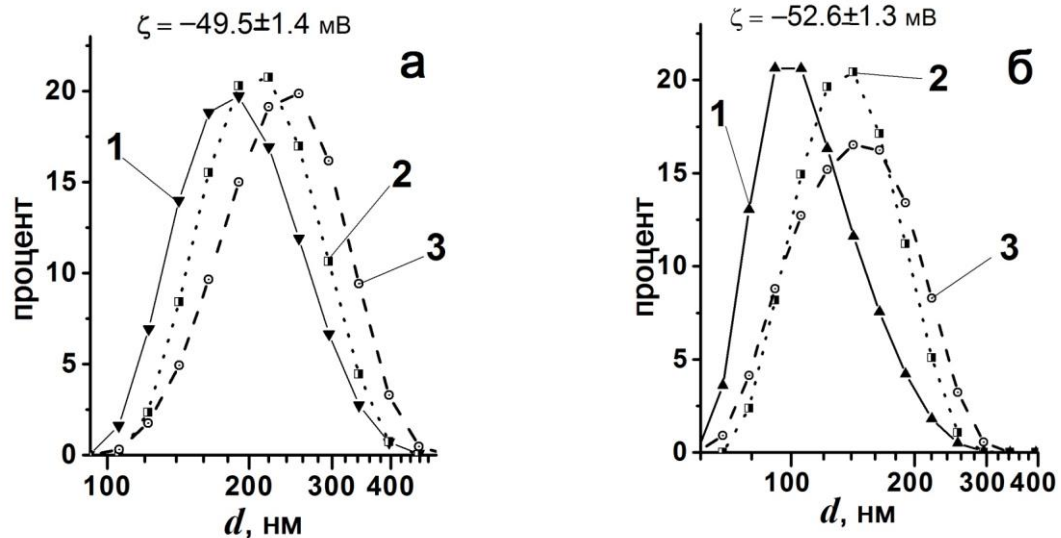


Рис.3. Розподіл агрегатів C_{60} за розмірами згідно даним ДРС: 1 – за кількістю частинок, 2 – за інтенсивністю, 3 – за розсіюючим об'ємом; а) свіжевикотворений золь C_{60} ($4,0 \times 10^{-6}$ М) в ацетонітрилі з 1 об % толуену; б) – свіжевикотворений золь C_{60} [$(4,03-4,07) \times 10^{-5}$ М] у суміші бензен–ацетонітрил (1:1 за об'ємом, мольна частка CH_3CN 0,63).

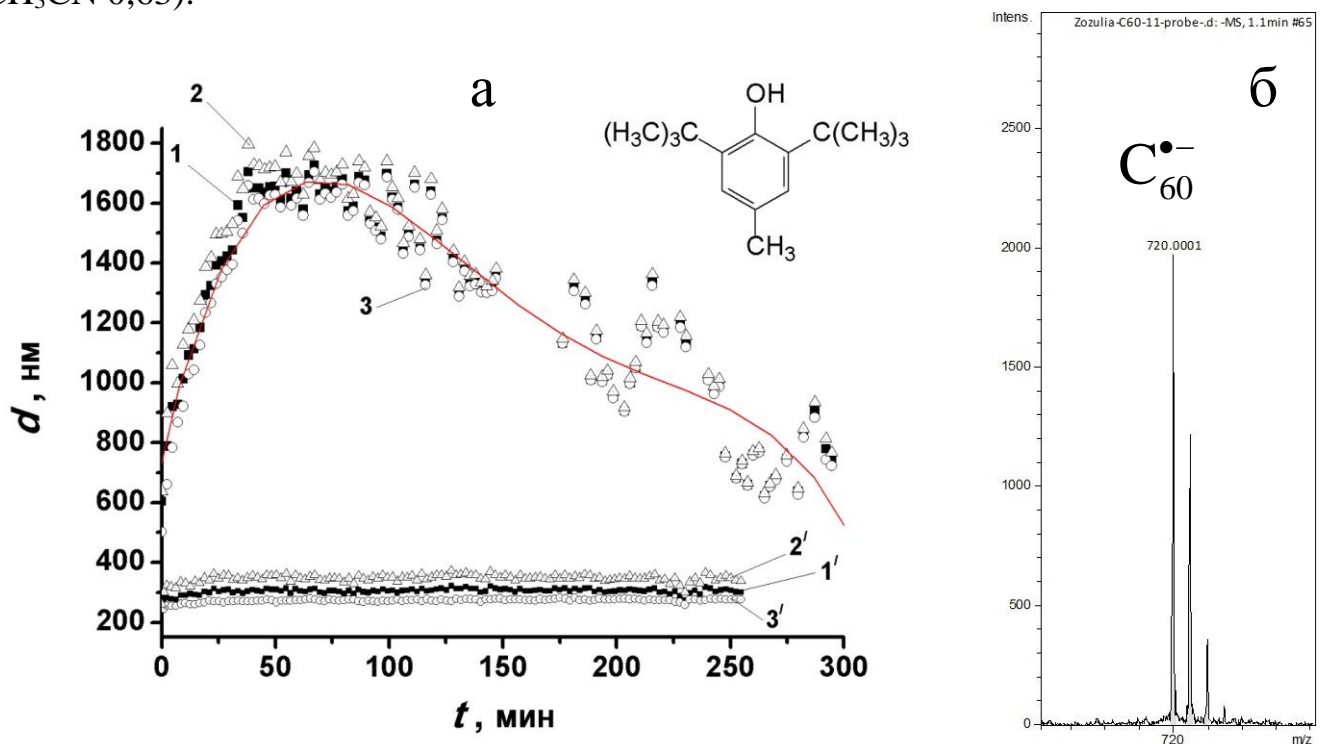


Рис. 4. Ліворуч: поведінка C_{60} в суміші бензен–ацетонітрил (1 : 1 за об'ємом) в присутності 2,6-ді-*трет*-бутил-4-метилфенолу (іонолу). Вихідний розчин C_{60} в бензені змішували з ацетонітрилом, в якому був розчинений іонол (верхня крива): 1 – розподіл за інтенсивністю, 2 – за розсіюючим об'ємом, 3 – за кількістю частинок. Нижня крива: те ж саме, але іонол додається через 1,5 годин після приготування золю; 1', 2' та 3' – розподіл за інтенсивністю, об'ємом та числом частинок, відповідно. Концентрація фуллерену C_{60} в розчині: $2,0 \times 10^{-5}$ М, а іонолу 0,0025 М. Праворуч: фрагмент спектру електроспрея в суміші бензен–ацетонітрил (1 : 1 за об'ємом), концентрація C_{60} : $4,0 \times 10^{-5}$ М.

Згідно з даними спектроскопії електроспрею (рис. 4б), в системі існує, хоча і в малих концентраціях, аніон-радикал $C_{60}^{\bullet-}$. Виникнення цього іону може бути наслідком диспропорціювання фуллерену ($2C_{60} \rightarrow C_{60}^{\bullet-} + C_{60}^{\bullet+}$) або взаємодії з розчинником ($C_{60} + CH_3CN \rightarrow C_{60}^{\bullet-} + CH_3CN^{\bullet+}$). Після певного періоду часу проходить рекомбінація за наступними ймовірними механізмами: $2C_{60}^{\bullet-} \rightarrow C_{60} + C_{60}^{2-}$ або $2C_{60}^{\bullet-} \rightarrow (C_{60})_2^{2-}$. Якщо ця стадія процесу вже здійснилася, система стає нечутливою до додавання іонолу.

Дійсно, якщо в разі води негативний заряд колоїдних частинок гідрозолів C_{60} обумовлений адсорбцією іонів HO^- (або «локалізованим гідролізом»), в ацетонітрилі концентрація CH_3CN^- надто мала (іонний добуток приблизно 10^{-33}). Навпаки, в метанолі іонол не діє так, як в ацетонітрилі та його сумішах з бенzenом і толуеном. В метанолі негативний заряд може бути зумовлений наявністю та адсорбцією іону метилату (іонний добуток в CH_3OH дорівнює приблизно 10^{-17} , значно більше ніж у ацетонітрилі), аналогічно до адсорбції у випадку гідрозолів.

Формування колоїдних частинок C_{60} в суміші бензену з ацетонітрилом проходить не миттєво, а властивості частинок залежать від порядку змішування компонентів. При додаванні «доброго» розчинника до золю, сформованого в розчиннику полярному, можуть відбуватися тимчасові зміни, обумовлені локальним підвищенням розчинності агрегатів C_{60} .

В дисертації детально досліджено процес старіння органоколів протягом декількох місяців, в результаті якого згідно з ефектом Томсона-Кельвіна поступово збільшується розмір частинок, а також зменшується коефіцієнт полідисперсності. В декількох випадках більш негативним стає значення зета-потенціалу, можливо, внаслідок взаємодії з розчиненим киснем.

Розчини C_{60} у сумішах метанолу з толуеном було вивчено в дисертації найбільш детально з метою виявлення концентраційних умов виникнення (зникнення) агрегатів фуллерену. Рисунок 5 відображає типову картину поступової зміни стану системи.

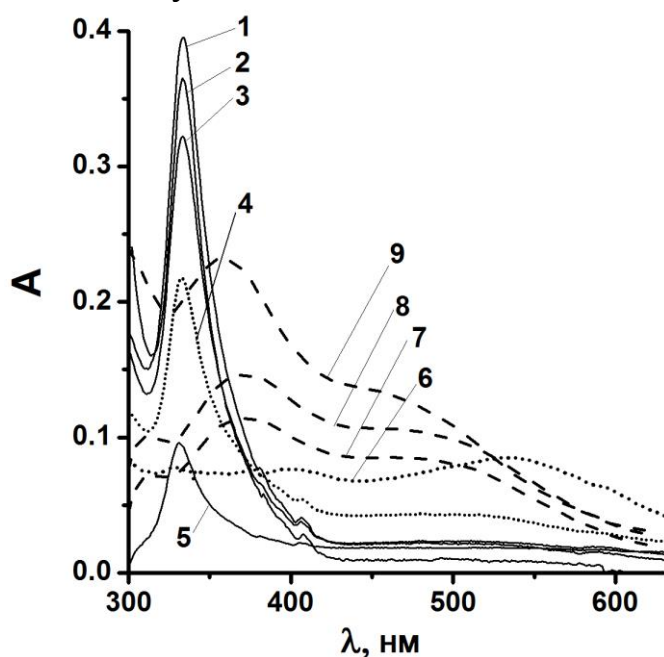


Рис. 5. Електронні спектри поглинання C_{60} в толуені (1), у змішаних розчинниках метанол–толуен з об'ємною часткою метанолу 30 % (2), 50 (3), 70 (4), 80 (5), 90 (6), 95 (7), 97 (8) та 99 % (9); концентрація фуллерену 6.8×10^{-6} М, кювета 1.00 см; вимірювання при 25 °С.

Методом ДРС (рис. 6) було вивчено стан C_{60} у сумішах толуена з метанолом і з деякими іншими розчинниками при концентраціях фуллерену від 4×10^{-7} до 4×10^{-5} М. Розміри частинок варіюють від 200–500 до приблизно 1 нм. Співставлення зі спектрами поглинання підтверджує дані ДРС. Пороговий склад змішаного розчинника, який відповідає зникненню окремих молекул C_{60} , залежить від концентрації. Розмір агрегатів фуллерену зменшується зі збільшенням частки метанолу, згідно з відомим принципом Фольмера. Крім того, більша концентрація фуллерену сприяє більшому розміру агрегатів.

Критичний склад розчинника становить 67,5 об. % метанолу (мольна частка 0,84) при концентрації фуллерену 4×10^{-7} to 4×10^{-6} М, а при 4×10^{-5} М C_{60} : 60,0 об. % метанолу (мольна частка 0,80). Поблизу цих концентрацій агрегати зростають навіть до 500 нм, та спостерігається висока полідисперсність.

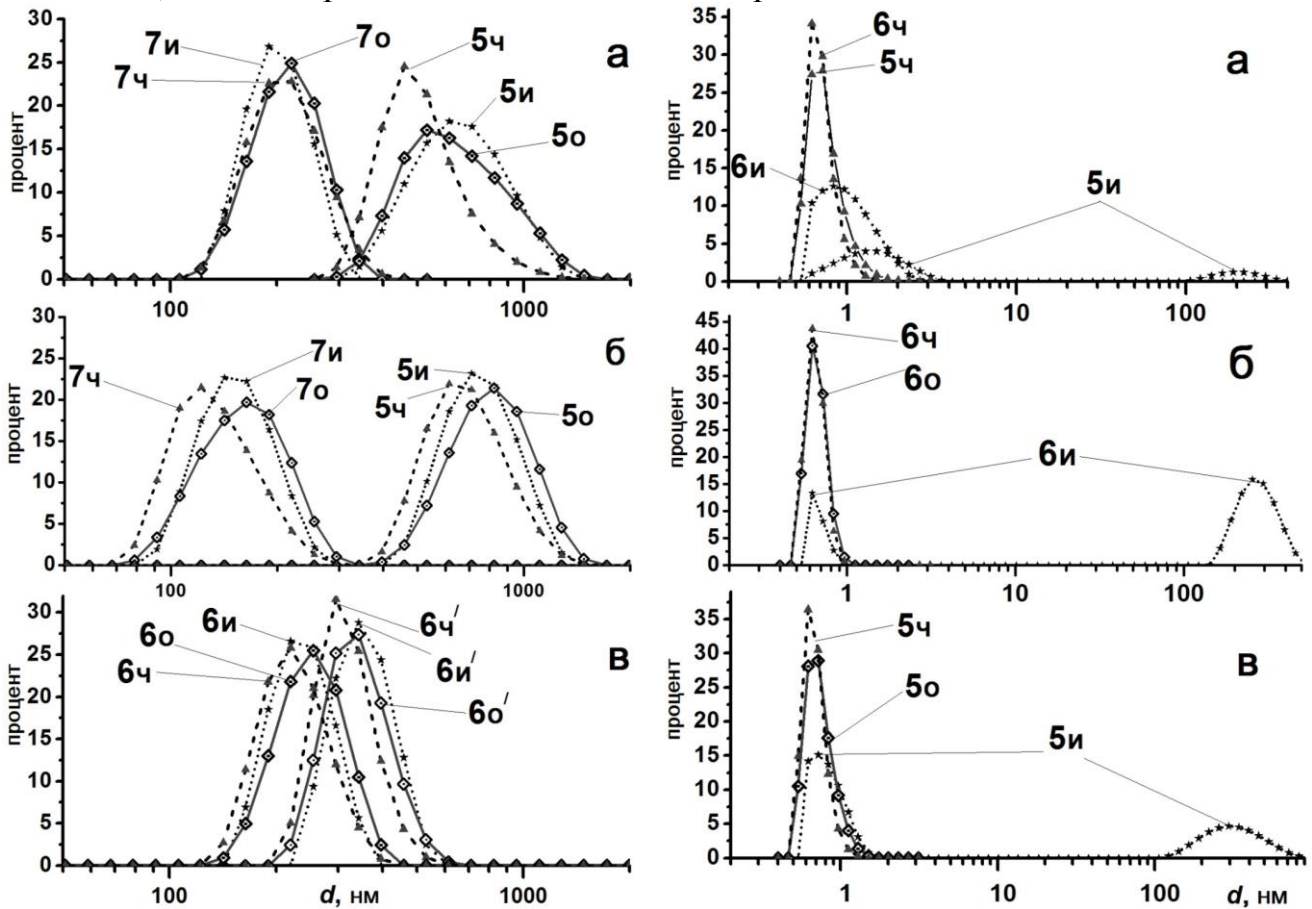


Рис. 6. Розміри частинок C_{60} за даними динамічного розсіювання світла. Розподіл за інтенсивністю (и), об'ємом (о) та кількістю частинок (ч).

Ліворуч: у сумішах толуена з метанолом: а – у 80 об. % метанолі при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-5}$ М (5и, 5о, 5ч) та в 80 об. % метанолі при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-7}$ М (7и, 7о, 7ч); б – у 60 об. % метанолі при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-5}$ М (5и, 5о, 5ч) та в 99 об. % метанолі при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-7}$ М (7и, 7о, 7ч); в – у 99 об. % метанолі при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-6}$ М (6и, 6о, 6ч) та в 80 об. % метанолі при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-6}$ М (6и', 6о', 6ч').

Праворуч: а – у 5 об. % метанолі при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-5}$ М (5и, 5о, 5ч) та в 5 об. % метанолі при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-6}$ М (6и, 6о, 6ч); б – у 65 об. % метанолі при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-6}$ М (6и, 6о, 6ч); в – у 50 об. % метанолі при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-5}$ М (5и, 5о, 5ч). Цифри 5, 6 та 7 відповідають концентраціям фуллерену $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-5}$; 4×10^{-6} ; 4×10^{-7} М.

Ці дані є досить типовими; в дисертації можна знайти інформацію щодо інших бінарних сумішей «добрих» та «поганих» розчинників.

Четвертий розділ містить дані про коагуляцію органозолів C_{60} під дією електролітів в ацетонітрилі в присутності малих (1 або 6.6 об %) та значних (50 об %) концентрацій бензену та толуену. Як електроліти використовувалися здебільшого перхлорати металів та алкіламонієвих іонів, а також кислоти. Електронні спектри поглинання органозолів суттєво змінюються внаслідок коагуляції, але більш точні результати дає метод ДРС, за допомогою якого стає можливим спостерігати зростання розмірів агрегатів з часом (рис. 7).

Ці результати обробляли за допомогою функції Фукса, W .

$$W = \frac{k_{\text{rapid}}}{k} = \frac{[(\partial r / \partial t)_{t \rightarrow 0}]_{\text{rapid}}}{(\partial r / \partial t)_{t \rightarrow 0}} \quad (1)$$

Константи швидкості повільної та швидкої коагуляції, k і k_{rapid} , обчислювалися шляхом екстраполяції лінійної частини залежності $\partial r / \partial t$, де r – це радіус частинок, на $t \rightarrow 0$. Початок плато залежності оберненої функції Фукса від концентрації електроліту вважався таким, що відповідає порогу швидкої коагуляції (ПШК), рис.8.

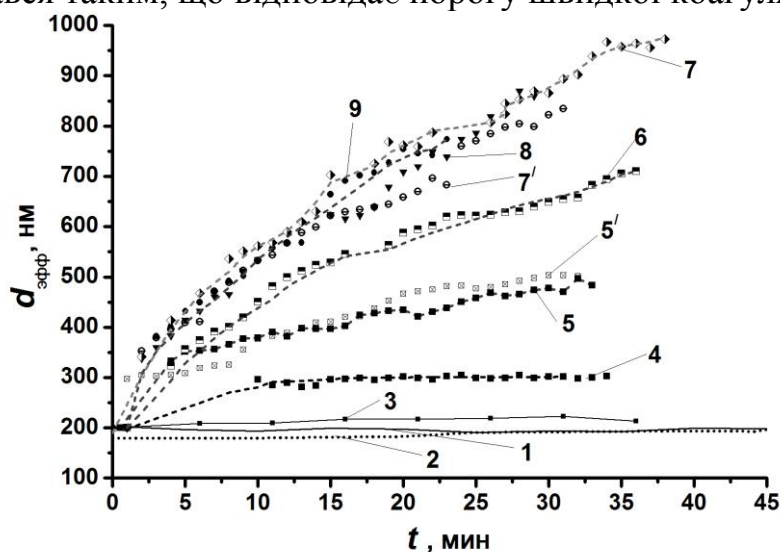


Рис. 7. Коагуляція органозолу C_{60} розчином $NaClO_4$: зростання частинок у 4.0×10^{-6} М золю C_{60} в ацетонітрилі у присутності різних концентрацій $NaClO_4$: 0 (1); 0,01 мМ (2); 0,03 (3); 0,05 (4), 0,08 (5, 5'); 0,09 (6); 0,10 (7, 7'); 0,20 (8); 0,30 мМ (9). ПШК відповідають концентрацій $NaClO_4$ 0,09–0,10 мМ.

Одержані таким чином значення ПШК в ацетонітрилі з 1 об % толуену зібрані в таблиці 2. Перш за все, вони свідчать про виконання правила Шульце–Гарді.

Таблиця 2

Значення ПШК перхлоратів в ацетонітрилі

Катіон	Na^+	$(n-C_4H_9)_4N^+$	$n-C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$	Ca^{2+}	Ba^{2+}
ПШК, мМ	0,2	0,5	0,47	0,03	0,003

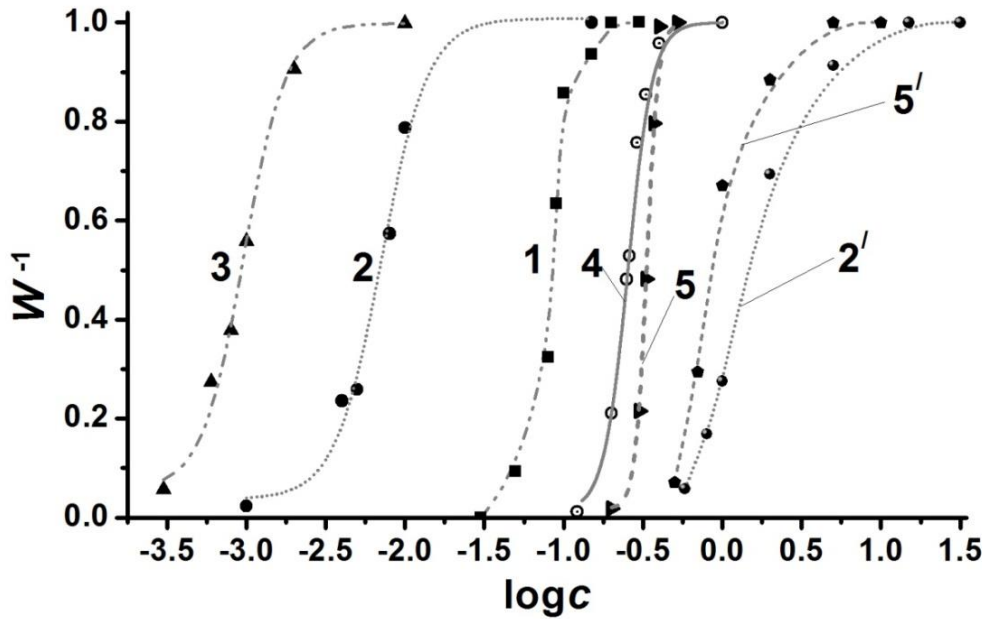


Рис. 8. Обернена функція Фукса в залежності від логарифму концентрації електроліту (мМ) в ацетонітрилі: NaClO_4 (1); $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ (2); $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (3); $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ (4); та $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{ClO}_4$ (5). Друга стадія коагуляції: $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ (2') та $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{ClO}_4$ (5').

Додавання електролітів до органоколів C_{60} призводить, перш за все, ще до коагуляції, до зниження значень зета-потенціалу. Значення цього параметру обчислювалися, виходячи зі значень електрофоретичної рухливості, u_e , за допомогою рівняння Генрі (2) в наближенні Ошими (3):

$$\zeta = u_e \frac{3\eta}{2\varepsilon_r \varepsilon_0 f} \quad (2)$$

$$f = 1 + 0.5 \left[1 + \frac{2.5}{\kappa r (1 + 2 \exp(-\kappa r))} \right]^{-3} \quad (3)$$

У цих рівняннях η – в'язкість розчинника, $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ Ф м}^{-1}$, ε_r – відносна діелектрична проникність, r – радіус колоїдної частинки, яку вважали сферичною, κ – обернена дебаївська довжина:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\varepsilon_0 \varepsilon_r R T}}, \quad (4)$$

де F – константа Фарадея, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура, I – іонна сила.

Крім стандартного ефекту екранування поверхневого заряду наноагрегатів, введення електролітів призводить ще до іншого, досить несподіваного результату, а

саме, перезарядження колоїдних частинок. Незважаючи на добре відомий електрофільний характер молекул C_{60} , в присутності солей, зокрема тих, що містять багатозаряджені катіони, знак зета-потенціалу змінюється з негативного на позитивний (рис. 9).

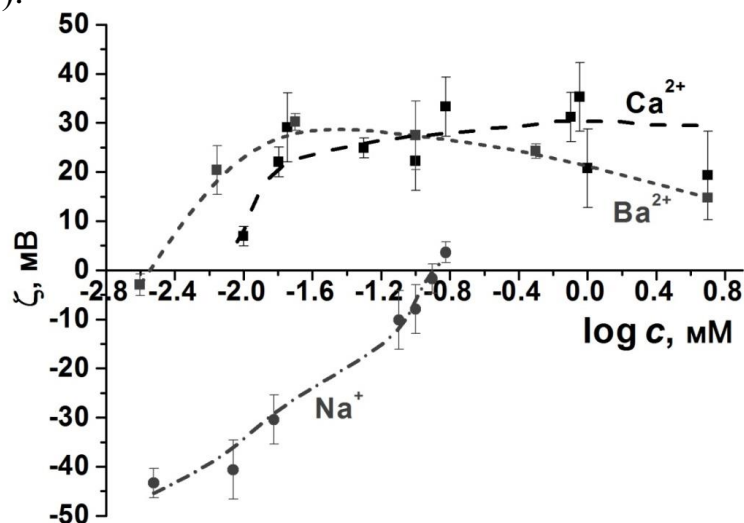


Рис. 9. Перезарядження агрегатів C_{60} в ацетонітрилі іонами натрію, барію та кальцію.

Імовірно, що таке притягіння катіонів до великих агрегатів електрофільних фуллеренових молекул є результатом відносно слабкої сольватації іонів Ca^{2+} та La^{3+} в ацетонітрилі. Дійсно, якщо C_{60} вводиться у 0,15 мМ розчин $Ca(ClO_4)_2$ у ацетонітрилі, що містить надлишок криптану [2.2.2], значення ζ стає приблизно +6 мВ, і спостерігається коагуляція. Це свідчить про зв'язування катіону у комплекс, таким чином захищаючи від погано сольватуючого катіонофобного розчинника, і асоціація з колоїдними частинками стає непотрібною.

Перезарядження починається у дуже розведених розчинах кислот та перхлорату кальцію, на відміну від $NaClO_4$. Але навіть в останньому випадку зміну зета-потенціалу частково зумовлені адсорбцією Na^+ : значення ζ у 0,08 мМ розчині $NaClO_4$ стає більш негативним на 5 мВ у присутності 0,2 мМ криптану [2.2.2] або дициклогексил-18-краун-6. Слід зазначити, що навіть у найбільш розведених розчинах вивчених солей частина адсорбованих катіонів металів складає близько 1 %. Таким чином, цей процес є побічним для іонів металів у ацетонітрилі, але відіграє вирішальну роль для долі колоїдів C_{60} .

Кислоти, зокрема $HClO_4$ та CF_3SO_3H , теж викликають перезарядження частинок органозолу в ацетонітрилі, хоча в цьому випадку дисперсні системи менш стійкі у часі. В той час як протонування аніонів фуллерену є процесом очікуваним, приєднання протону до нейтральних колоїдних агрегатів у безводному ацетонітрилі є досить несподіваним.

Хоча лише декілька позитивних зарядів зв'язуються агрегатами молекул C_{60} , це може свідчити про асоціацію протонів з молекулами фуллеренів або адсорбцію іонів ліонію CH_3CNH^+ . У всякому разі, ця проблема має бути розглянутою у майбутньому, беручи до уваги, що протоновані катіонні форми фуллеренів були раніше одержані або при взаємодії з суперкислотами, або у концентрованій H_2SO_4 .

Вода також може бути джерелом протонів; введення 2–3 об. % води до колоїдних розчинів фуллерену як у ацетонітрилі, так і у суміші бензен–ацетонітрил призводить до стрімкого падіння значення ζ приблизно до нуля та зростання розмірів агрегатів, при цьому індекс полідисперсності наближається до одиниці. Очевидною причиною цього ефекту є гідроліз аніонів: $C_{60}^{2-} \rightarrow HC_{60}^- \rightarrow H_2C_{60}$.

У п'ятому розділі розглянуто властивості системи, одержаної шляхом диспергування в ацетонітрилі за допомогою диспергаційного методу Дегучі.²

Негативно заряджені частинки зі значенням зета-потенціалу близько –45 мВ мають, за даними розсіювання світла, розмір 200–300 нм, що підтверджується і методом просвічуючої електронної мікроскопії.

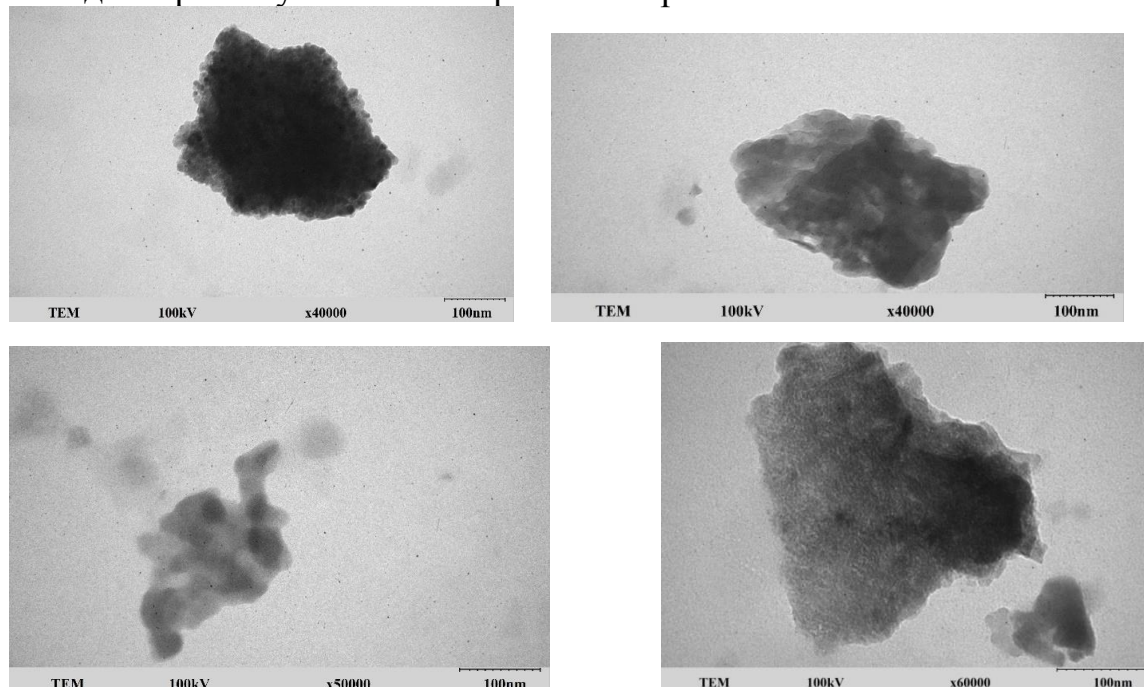


Рис. 10. ПЕМ дисперсної фази C_{60} після випаровування розчинника з колоїдних розчинів в ацетонітрилі, одержаних методом Дегучі.

В цих системах ймовірною причиною виникнення негативного заряду колоїдних частинок також слід вважати утворення та подальшу рекомбінація аніон-радикалів, оскільки в присутності іонолу система характеризується високою дисперсністю, а зета-потенціал значно менш негативний. Коагуляція органозоля досліджена методами УФ-спектроскопії та динамічного розсіювання світла. В присутності неорганічних катіонів, особливо іонів водню та двозарядних іонів кальцію, частинки проявляють схильність до перезарядження, про що свідчать суттєво позитивні значення зета-потенціалу.

Ці системи суттєво відрізняються від таких, що були одержані конденсаційним методом. Звичайно, частинки виглядають більш монолітними, а спектр поглинання (рис. 11) є типовим для вуглецевих матеріалів, наприклад, для дисперсій наноалмазів.

² Deguchi S. Top-down preparation of dispersions of C_{60} nanoparticles in organic solvents / S. Deguchi, S.-a. Mukai // Chem. Lett. – 2006. – Vol. 35, N.4. – P. 396–397.

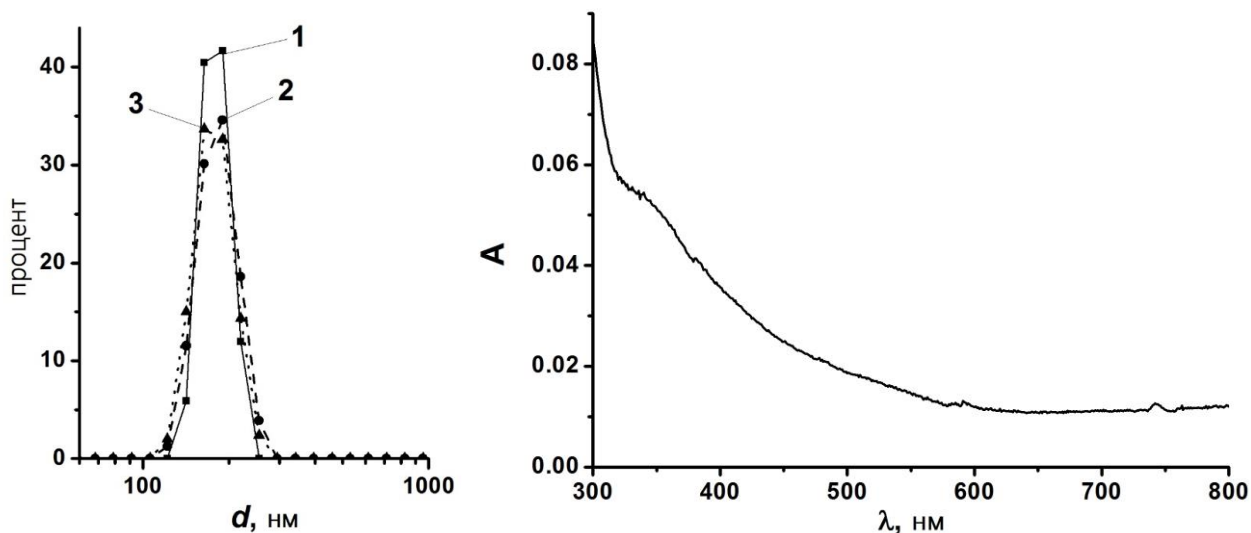


Рис. 11. Ліворуч: розміри частинок за даними ДРС, 1, 2 та 3 – за інтенсивністю, об'ємом та кількістю частинок, відповідно. Праворуч: електронний спектр поглинання дисперсної системи.

Хоча відтворюваність дисперсних систем була неодноразово підтверджена, певні параметри, зокрема, електрокінетичні, дуже сильно залежать від тривалості обробки ультразвуком.

У шостому розділі розглянуті властивості агрегатів C_{60} у іншому полярному розчиннику, а саме, в метанолі, який, на відміну від ацетонітрилу, є типовим донором водневих зв'язків. Негативний заряд частинок обумовлений адсорбцією іонів CH_3O^- . Але в цілому взаємодія з електролітами (рис. 12) проходить аналогічно розглянутій вище. Значення ПШК для $(n-C_4H_9)_4NClO_4$, $NaClO_4$ та $Ca(ClO_4)_2$ складають 0,1–0,2; 0,25–0,30 та 0,04–0,05 мМ, відповідно. Теж відбувається перезарядження (рис. 13), при цьому особливість впливу кислоти чітко простежується на рис. 12.

Введення макроциклічних лігандів, криптанду [2.2.2] та краун-етеру ДЦГ-18-краун-6 значно знижує цей ефект, що свідчить про те, що перезарядження є наслідком слабкої сольватації неорганічних катіонів як у метанолі, так і у ацетонітрилі.

Сьомий розділ присвячено аналізу даних з коагуляції в термінах теорії Дерягіна–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО). За допомогою даних з ПШК для $NaClO_4$ і $(n-C_4H_9)_4NClO_4$ в обох органічних розчинниках оцінено константу Гамакера для взаємодії фуллерен–фуллерен у вакуумі. Для цього використовували наступний алгоритм. Для обчислення енергії взаємодії U двох колоїдних частинок використовували відоме рівняння Духіна–Дерягіна–Семеніхіна:

$$U = U_{el} + U_{attr} = 64\pi\epsilon_r\epsilon_0\left(\frac{RT}{F}\right)^2 \tanh^2\left(\frac{\Psi_d F}{4RT}\right) \frac{r \exp(-kh)}{s} - \frac{A_{FSF}^*}{6} \left[\frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right] \quad (5)$$

В цьому рівнянні h є відстань між центрами частинок радіусу r , $s = 2 + h/r$, Ψ_d

– електричний потенціал зовнішньої поверхні Гельмгольца, який вважали рівним зета-потенціалу, F – число Фарадея, R – газова стала, T – абсолютна температура, $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ Ф м}^{-1}$, ε_r – відносна діелектрична проникність, A_{FSF}^* – складна константа Гамакера, яка пов'язана з константами Гамакера фуллерена та розчинника співвідношенням

$$A_{\text{FSF}}^* = (A_{\text{FF}}^{1/2} - A_{\text{SS}}^{1/2})^2 \quad (6)$$

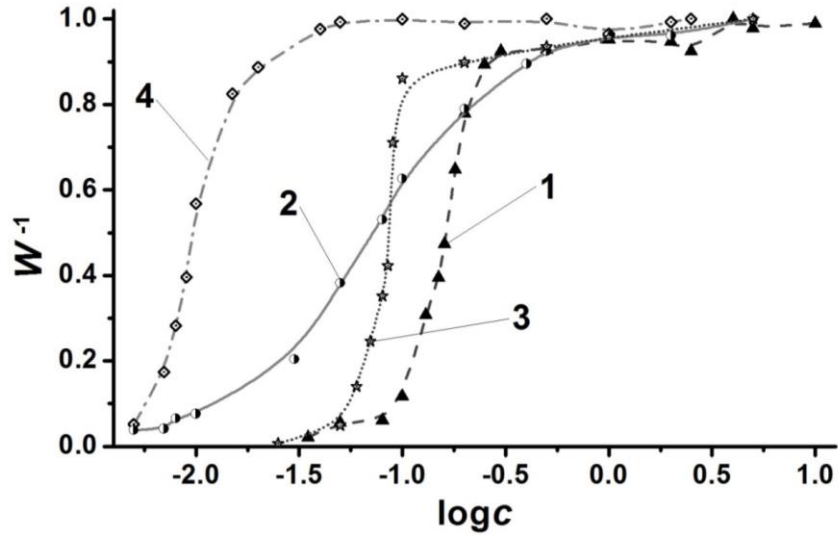


Рис. 12. Залежність коефіцієнту ефективності взаємодії колоїдних частинок, W^{-1} , в метанолі (з 1 об % толуену) від логарифму концентрації електролітів, виражених в мМ: 1 – NaClO_4 , 2 – HClO_4 , 3 – $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$, 4 – $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, при 25 °С

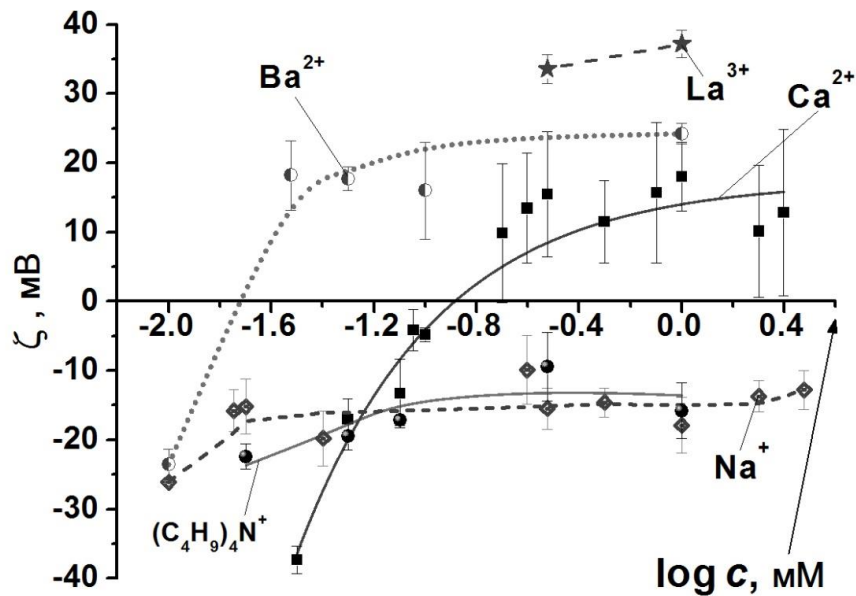


Рис. 13. Залежність зета-потенціалу агрегатів C_{60} в метанолі від концентрації NaClO_4 , $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ та $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ при 25 °С.

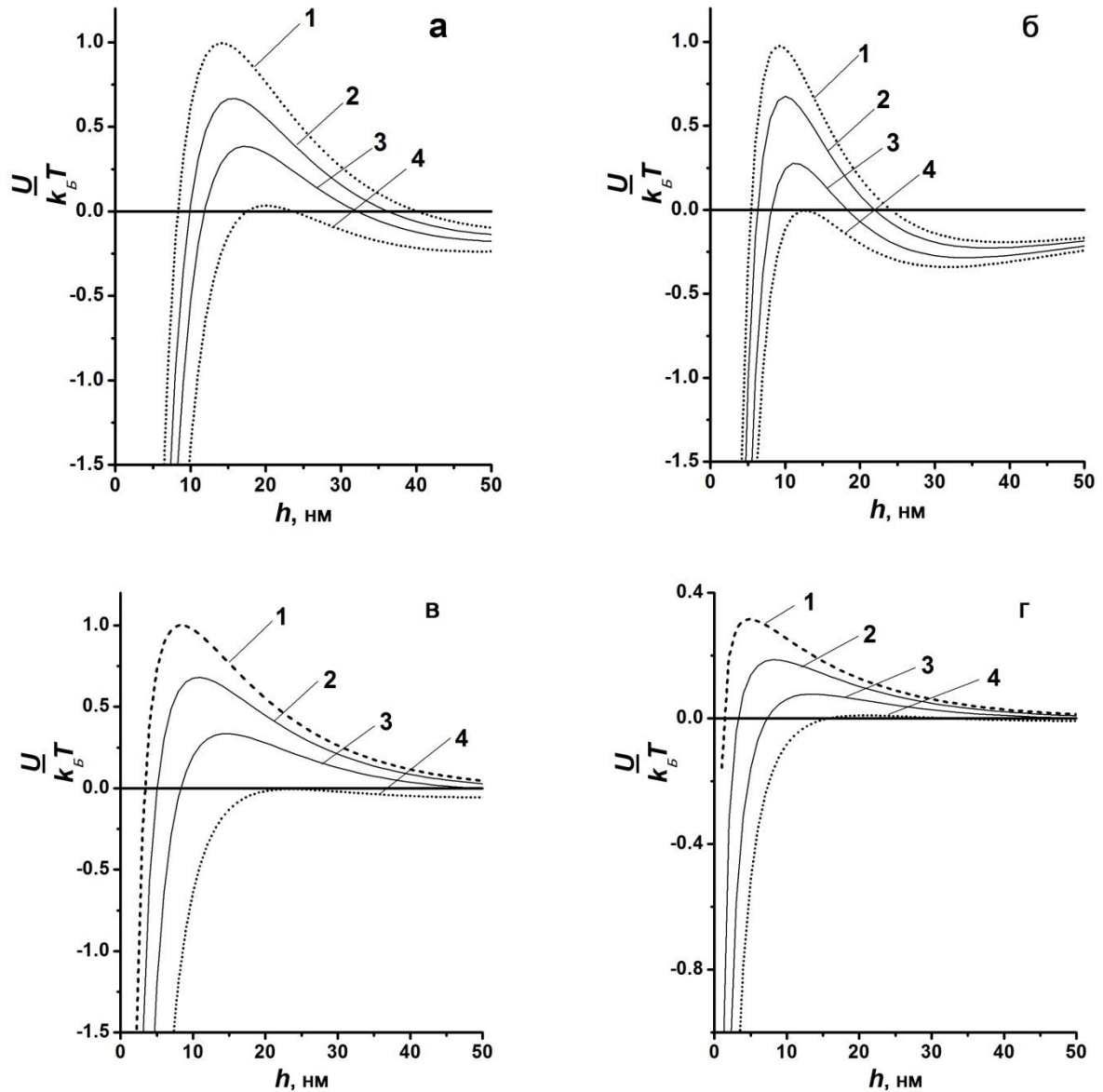


Рис. 14 Діаграми Гамакера для золя фуллерену C_{60} в ацетонитрилї, при 25 °С. Криві відповідають різним значенням A_{FSF}^* а) для йонної сили $I = 0.23$ мМ ($(n\text{-}C_4H_9)_4NClO_4$), $r = 114$ нм, $\zeta = -15$ мВ і складної константи Гамакера $A^* \times 10^{20}$, Дж: 1 – 3.5, 2 – 3.9, 3 – 4.3, 4 – 4.9; б) для $I = 0.50$ мМ ($(n\text{-}C_4H_9)_4NClO_4$), $r = 114$ нм, $\zeta = -15$ мВ і $A^* \times 10^{20}$, Дж: 1 – 2.1, 2 – 2.3, 3 – 2.6, 4 – 2.85; в) для $I = 0.20$ мМ ($NaClO_4$), $r = 100$ нм, $\zeta = -8.4$ мВ і $A^* \times 10^{20}$, Дж: 1 – 0.55, 2 – 0.8, 3 – 1.2, 4 – 1.9; г) для $I = 0.20$ мМ ($NaClO_4$), $r = 100$ нм, $\zeta = +3.6$ мВ і $A^* \times 10^{20}$, Дж: 1 – 0.01, 2 – 0.05, 3 – 0.15, 4 – 0.32.

Використовуючи параметри золів, включаючи значення зета-потенціалів при відповідних концентраціях електролітів, знаходили як найбільш ймовірні значення A_{FSF}^* , які краще відповідають умові коагуляції, тобто значенням $U = 0$ при ПШК (рис. 14), і далі обчислювали A_{FF} . Як найбільш ймовірні оцінено значення $A_{\text{FF}} = (6,6\text{--}13,7) \times 10^{-20}$ Дж. Згідно з літературними даними, аналогічним шляхом для гідрозолів

знайдені близькі значення $A_{FF} = (7,5-10) \times 10^{-20}$ Дж (Табл. 3). Таким чином показано, що якісь особливі специфічні взаємодії $C_{60} - H_2O$, за винятком переносу заряду та адсорбції йонів OH^- , мало ймовірні.

Таблиця 3

Оцінки константи Гамакера $C_{60}-C_{60}$ на основі даних про коагуляцію

Розчинник	ПШК, мМ	ζ , мВ	ϵ_r	$A_{FF} \times 10^{20}$, Дж
Вода (літ. дані)	83–260	–(25–30)	78,4	7,5–10
Метанол	0,30	–(8–13)	32,7	8,7–12,5
Ацетонітрил	0,20	–8 до +4	36,0	6,6–13,7

З іншого боку, дані Таблиці 3 свідчать про те, що суттєва різниця значень ПШК в воді та органічних розчинниках обумовлена різницею значень ζ в умовах коагуляції, а також ϵ_r цих розчинників.

ВИСНОВКИ

На основі дослідження динамічного розсіювання світла та електронних спектрів поглинання фуллерену C_{60} в полярних розчинниках виявлені нові особливості та закономірності формування наноагрегатів та їх стану в присутності електролітів, доведена природа негативного заряду агрегатів і виявлено явище перезарядження, а також оцінено константу Гамакера.

1. При використанні методу фізичної конденсації молекули фуллерену C_{60} в ацетонітрилі, метанолі, ацетоні та їх сумішах з бенzenом і толуеном утворюють негативно заряджені агрегати розмірами порядку 100-600 нм, про що свідчать дані динамічного розсіювання світла, просвічуючої електронної мікроскопії, електронних спектрів поглинання і електрофорезу.

2. Формування агрегатів фуллерену C_{60} у сумішах бензену або толуену з ацетонітрилом при сумірних концентраціях співрозчинників проходить протягом десятків хвилин і залежить від порядку змішування компонентів. Старіння систем від декількох днів до декількох місяців призводить до укрупнення частинок і зміни їх електрокінетичного потенціалу.

3. Вузька критична область складів змішаних розчинників, в якій відбувається практично повне зникнення окремих молекул і домінують агрегати, що реєструється як за допомогою електронних спектрів поглинання, так і за даними динамічного розсіювання світла, залежить від концентрації фуллеренів (від 4×10^{-7} до 4×10^{-5} М).

4. Негативний заряд агрегатів в ацетонітрилі має іон-радикальну природу, про що свідчать дані спектроскопії електроспрею і результати застосування пастки радикалів. У разі агрегатів в метанолі більш імовірною причиною, аналогічно гідрозоліам фуллеренів, є адсорбція іонів метилату на поверхні частинок.

5. Введення в колоїдну систему електролітів призводить до коагуляції органоколів фуллеренів; в метанолі, ацетонітрилі і його сумішах з бенzenом дія перхлоратів металів і органічних катіонів відбувається відповідно до правила Шульце-Гарді.

6. Поряд з коагуляцією в полярних неводних розчинниках має місце сильно виражене перезарядження: в присутності катіонів, особливо багатозарядних іонів

Ba^{2+} , Ca^{2+} та La^{3+} , заряд частинок змінюється з негативного на позитивний, причому значення зета-потенціалу змінюються на 74-96 мВ: від -37 до +37 мВ в метанолі і від -47 до +49 мВ в ацетонітрилі. Причиною є слабка сольватація катіонів, що підтверджується відновленням негативного заряду після введення краун-ефіру і криптанду [2.2.2], що зв'язують катіони металів в стійкі комплекси.

7. Перезарядження частинок призводить в деяких випадках до появи другого порогу коагуляції (т.зв. «зон коагуляції»), причому коагулюють вже перезаряджені, тобто позитивно заряджені частинки. Вплив кислот $HClO_4$ і CF_3SO_3H також зводиться до перезарядження частинок і коагуляції і носить характер кислотно-основної взаємодії. Подібний характер має вплив води на золь C_{60} в ацетонітрилі.

8. Трамбування даних про стійкість органоколів C_{60} за допомогою теорії ДЛФО дозволило оцінити значення константи Гамакера для взаємодії фуллерен-фуллерен у вакуумі: $(6.6-13.7) \times 10^{-20}$ Дж. Співставлення з даними для гідроколів C_{60} дозволяє зробити висновок про відсутність сильних специфічних взаємодій фуллерену з молекулами води, за винятком тих з них, які призводять до утворення негативного заряду колоїдних частинок.

9. Золі C_{60} в ацетонітрилі, одержані диспергаційним методом, виявляють властивості, в загальних рисах подібні до властивостей органоколу, одержаного конденсаційним методом, але відтворюваність результатів нижче.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Properties of the fullerene C_{60} colloid solutions in acetonitrile as prepared by Deguchi's hand-grinding method / N. O. Mchedlov-Petrosyan, **Y. M. T. Al-Shuuchi**, N. N. Kamneva, A. I. Marynin, A. P. Kryshthal // Вісник Харківського національного університету. Хімія. – 2015. – № 25 (48). – С. 5-11.

Здобувачем проведено синтез дисперсної системи, дослідження спектрів поглинання та взаємодії наноагрегатів з електролітами.

2. Towards better understanding of C_{60} organosols / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. N. Kamneva, **Y. M. T. Al-Shuuchi**, A. I. Marynin, O. S. Zozulia, A. P. Kryshthal, V. K. Klochkov, S. V. Shekhovtsov // Physical Chemistry Chemical Physics – 2016. – Vol. 18, N. 4. – p. 2517-2526.

Здобувачем проведено синтез органоколів та дослідження колоїдних властивостей органоколів фуллеренів. Здійснено перезарядження наноагрегатів C_{60} в ацетонітрилі, вивчено коагуляцію колів в ацетонітрилі і його сумішах з бенzenом.

3. The peculiar behavior of fullerene C_{60} in mixtures of 'good' and polar solvents: Colloidal particles in the toluene-methanol mixtures and some other systems / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. N. Kamneva, **Y. M. T. Al-Shuuchi**, A. I. Marynin, S. V. Shekhovtsov // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects – 2016. – Vol. 509. – p. 631-637.

Здобувачем синтезовано органоколі та вивчено їх спектри поглинання.

4. The interactions of the nanosized aggregates of fullerene C_{60} with electrolytes in methanol: coagulation and overcharging of particles / N. O. Mchedlov-Petrosyan, **Y. M. T. Al-Shuuchi**, N. N. Kamneva, A. I. Marynin, V. K. Klochkov // Langmuir – 2016. – Vol. 32, N. 39. – p. 10065-10072.

Здобувачем проведено спектрофотометричне дослідження систем, здійснено перезарядження наноагрегатів C_{60} у метанолі, вивчено коагуляцію золів.

5. Formation and ageing of the fullerene C_{60} colloids in polar organic solvents / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. N. Kamneva, **Y. T. M. Al-Shuuchi**, A. I. Marynin, O. S. Zozulia // Journal of Molecular Liquids. – 2016.

Режим доступу до журн. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.113>.

Здобувачем виконано дослідження старіння органозолів та виміряні їх спектри поглинання.

6. Interaction of C_{60} aggregates with electrolytes in acetonitrile / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. N. Kamneva, **Y. T. M. Al-Shuuchi**, A. I. Marynin // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – Vol. 516. – p. 345-353.

Здобувачем виміряні значення зета-потенціалів і розмірів частинок, їх спектри поглинання, виконано дослідження коагуляції органозолів.

7. **Аль-Шуучи Ю. Т. М.** Коллоидно-химические свойства растворов фуллерена C_{60} в органических растворителях / **Ю. Т. М. Аль-Шуучи**, Н. Н. Камнева, Н. О. Мchedlov-Петросян // Химия и технология новых веществ и материалов: тезисы докладов V Всероссийской молодежной научной конференции (Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 25-28 мая 2015 г.). – Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2015. – С. 68-69.

8. Электрические свойства и коагуляция органозолой фуллерена C_{60} / Н. О. Мchedlov-Петросян, **Ю. Т. М. Аль-Шуучи**, Н. Н. Камнева, С. В. Шеховцов, А. И. Маринин, А. П. Крышталь // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків: Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 21–25 вересня 2015. – с. 25–26.

9. Камнева Н. Н. Поведение наноразмерных дисперсий фуллеренов C_{60} в полярных растворителях / Н. Н. Камнева, **Ю. Т. М. Аль-Шуучи** // VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2016" (ХКЧ'16), 18–20 квітня 2016 року: тези доповідей. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. – С. 128–129.

10. Kamneva N. N. The properties of the nanosized aggregates of fullerene C_{60} in methanol and their interactions with electrolytes / N. N. Kamneva, **Y. T. M. Al-Shuuchi**, A. I. Marynin, V. K. Klochkov, N. O. Mchedlov-Petrosyan // 7th International Conference "Physics of liquid matter: modern problems" (PLMMP-2016), May 27-30. – Kyiv, 2016 – p. 106.

11. Камнева Н. Н. Устойчивость и коагуляция фуллеренов C_{60} в полярных растворителях / Н. Н. Камнева, **Ю. Т. М. Аль-Шуучи** // II Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (м. Київ), 21–23 листопада 2016 року: тези доповідей. – К.: Національний університет харчових технологій, 2016. – С. 36–37.

АНОТАЦІЯ

Аль-Шуучі Ю. Т. М. Нанорозмірні агрегати C_{60} в полярних розчинниках: формування, властивості та взаємодія з іонами металів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю

02.00.04. – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, 2016.

Дисертація присвячена вивченню природи нанорозмірних агрегатів C_{60} в полярних органічних розчинниках і їх сумішах з розчинниками неполярними. Виникнення та старіння цих колоїдних частинок, одержаних шляхом фізичної конденсації, було досліджено методами спектрофотометрії, просвічуючої електронної мікроскопії та динамічного розсіювання світла (ДРС). Встановлено, що причиною негативного електричного заряду агрегатів у полярних розчинниках, які не є донорами водневих зв'язків, є виникнення аніон-радикалів $C_{60}^{\cdot-}$.

Взаємодію агрегатів C_{60} в метанолі, ацетонітрилі та його сумішах з бенzenом з електролітами $NaClO_4$, $Ca(ClO_4)_2$, $Ba(ClO_4)_2$, $La(ClO_4)_3$, $La(NO_3)_3$, $HClO_4$, CF_3SO_3H , $(n-C_4H_9)_4NClO_4$, $n-C_{16}H_{33}N(CH_3)_3ClO_4$ та $n-C_{16}H_{33}NC_5H_5ClO_4$ було вивчено за допомогою методу ДРС. Поряд зі стандартним ефектом екранування поверхневого заряду агрегатів зареєстровано дуже помітний ефект перезарядження. Це призводить у ряді випадків до виникнення так званих зон коагуляції. Перезарядження багатозарядними катіонами обумовлено слабкою сольватацією цих іонів в органічних розчинниках. Аналіз значень порогів швидкої коагуляції 1 : 1 електролітами в термінах теорії ДЛФО дозволило оцінити константу Гамакера для взаємодії $C_{60}-C_{60}$.

Ключові слова: фуллерен C_{60} , нанорозмірні агрегати, полярні органічні розчинники, суміші полярних та неполярних розчинників, спектрофотометрія, просвічуюча електронна мікроскопія, динамічне розсіювання світла, зета-потенціал, електроліти, перезарядження колоїдних частинок, коагуляція. Теорія ДЛФО, константа Гамакера.

АННОТАЦІЯ

Аль-Шуучи Ю. Т. М. Наноразмерные агрегаты C_{60} в полярных растворителях: формирование, свойства и взаимодействие с ионами металлов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук за специальностью 02.00.04. – физическая химия. – Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, 2016.

Диссертация посвящена исследованию природы наноразмерных агрегатов фуллерена C_{60} в полярных органических растворителях (главным образом в ацетонитриле и метаноле) и их смесях с растворителями неполярными (бензолом и толуолом). Методами спектрофотометрии в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света (ДРС) исследовано формирование агрегатов, получаемых путем физической конденсации (т. н. замены растворителя) и всесторонне охарактеризованы их свойства. Выявлены области концентраций C_{60} и составов бинарных смешанных растворителей, в которых происходит образование агрегатов, а также исследовано изменение их свойств во времени. С использованием ловушки радикалов (ионола) и спектроскопии электроспрея показано, что причиной возникновения отрицательного заряда является образование анион-радикалов фуллерена в полярных растворителях,

не являющихся донорами водородной связи.

Поведение органоэолой C_{60} в метаноле, ацетонитриле и его смесях с бензолом в присутствии электролитов $NaClO_4$, $Ca(ClO_4)_2$, $Ba(ClO_4)_2$, $La(ClO_4)_3$, $La(NO_3)_3$, $HClO_4$, CF_3SO_3H , $(n-C_4H_9)_4NClO_4$, $n-C_{16}H_{33}N(CH_3)_3ClO_4$, $n-C_{16}H_{33}NC_5H_5ClO_4$ проведено методом ДРС. Наряду со стандартным эффектом снижения поверхностного потенциала за счет экранирования поверхностного заряда обнаружен ярко выраженный эффект перезарядки от существенно отрицательных до существенно положительных значений зета-потенциала, следствием чего является возникновение в некоторых случаях т.н. зон коагуляции. Показано, что причиной является сравнительно слабая сольватация катионов, особенно многозарядных неорганических, в исследованных растворителях. Кислоты также вызывают перезарядку и коагуляцию наноагрегатов C_{60} . Анализ значений порогов коагуляции 1:1 электролитами в терминах теории ДЛФО позволил оценить константу Гамакера для взаимодействия фуллерен–фуллерен.

Ключевые слова: фуллерен C_{60} , наноразмерные агрегаты, полярные органические растворители, смеси полярных и неполярных растворителей, спектрофотометрия, просвечивающая электронная микроскопия, динамическое рассеяние света, зета-потенциал, электролиты, перезарядка коллоидных частиц, коагуляция, теория ДЛФО, константа Гамакера.

SUMMARY

Al-Shuuchi Y. T. M. Nanosized aggregates of C_{60} in polar solvents: formation, properties and interaction with metal ions. – Manuscript.

The thesis for a Candidate's Degree in Chemistry by speciality 02.00.04 – physical chemistry. – V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2016.

The dissertation is devoted to the nature of the nanosized aggregates of C_{60} in polar organic solvents and their mixtures with non-polar ones. The formation and ageing of these colloidal species obtained by physical condensation were examined via spectrophotometry, transmission electron microscopy, and dynamic light scattering (DLS). The source of the negative electrical charge of species in polar non-hydrogen bond donor solvents was explained by formation of fullerene anion-radicals.

The interaction of the C_{60} aggregates in methanol, acetonitrile, and its mixtures with benzene with electrolytes $NaClO_4$, $Ca(ClO_4)_2$, $Ba(ClO_4)_2$, $La(ClO_4)_3$, $La(NO_3)_3$, $HClO_4$, CF_3SO_3H , $(n-C_4H_9)_4NClO_4$, $n-C_{16}H_{33}N(CH_3)_3ClO_4$, $n-C_{16}H_{33}NC_5H_5ClO_4$ was studied by DLS method. Besides the standard effect of screening of the surface potential of aggregates, the expressed phenomenon of overcharging was registered. This leads in some cases to the appearance of the so-called coagulation zones. The overcharging by multi-charged cations is caused by the poor solvation of the last-named in organic solvents. The analysis of the critical concentrations of coagulation by 1 : 1 electrolytes using the DLVO theory allows estimating the Hamaker constants of C_{60} – C_{60} interaction.

Key words: C_{60} fullerene, nanosized aggregates, polar organic solvents, mixtures of polar and nonpolar solvents, spectrophotometry, transmission electron microscopy, dynamic light scattering, zeta-potential, electrolytes, overcharging of colloidal particles, coagulation, the DLVO theory, Hamaker constant.